

# 特許協力条約

REC'D 18 AUG 2005

WIPO

PCT

PCT

特許性に関する国際予備報告（特許協力条約第二章）

（法第12条、法施行規則第56条）

〔PCT36条及びPCT規則70〕

出願人又は代理人 の書類記号 04-F-015PCT	今後の手続きについては、様式PCT/IPEA/416を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP2004/004149	国際出願日 (日.月.年) 25.03.2004	優先日 (日.月.年) 22.08.2003
国際特許分類 (IPC) Int.Cl. <sup>7</sup> C01B25/32, G01N30/48, 30/50		
出願人 (氏名又は名称) 独立行政法人物質・材料研究機構		

- この報告書は、PCT35条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。  
法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。
- この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
- この報告には次の附属物件も添付されている。
  - ☒ 附属書類は全部で 5 ページである。
    - ☒ 補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面の用紙（PCT規則70.16及び実施細則第607号参照）
    - ☐ 第I欄4.及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙
  - ☐ 電子媒体は全部で \_\_\_\_\_（電子媒体の種類、数を示す）。  
配列表に関する補充欄に示すように、コンピュータ読み取り可能な形式による配列表又は配列表に関連するテーブルを含む。（実施細則第802号参照）
- この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
  - ☒ 第I欄 国際予備審査報告の基礎
  - ☐ 第II欄 優先権
  - ☐ 第III欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不成
  - ☐ 第IV欄 発明の単一性の欠如
  - ☒ 第V欄 PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
  - ☐ 第VI欄 ある種の引用文献
  - ☐ 第VII欄 国際出願の不備
  - ☐ 第VIII欄 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 06.10.2004	国際予備審査報告を作成した日 03.08.2005	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 大工原 大二	4G 9343
	電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

様式PCT/IPEA/409 (表紙) (2004年1月)

第I欄 報告の基礎

1. この国際予備審査報告は、下記に示す場合を除くほか、国際出願の言語を基礎とした。

☐ この報告は、\_\_\_\_\_ 語による翻訳文を基礎とした。  
それは、次の目的で提出された翻訳文の言語である。

- ☐ PCT規則12.3及び23.1(b)にいう国際調査  
☐ PCT規則12.4にいう国際公開  
☐ PCT規則55.2又は55.3にいう国際予備審査

2. この報告は下記の出願書類を基礎とした。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書

第 1, 4-8 \_\_\_\_\_ ページ、出願時に提出されたもの  
第 2, 2/1, 3 \_\_\_\_\_ ページ\*, 06.10.2004 付けで国際予備審査機関が受理したもの  
第 \_\_\_\_\_ ページ\*, \_\_\_\_\_ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

☒ 請求の範囲

第 4 \_\_\_\_\_ 項、出願時に提出されたもの  
第 \_\_\_\_\_ 項\*, PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
第 1-3, 5, 6, 9-11 \_\_\_\_\_ 項\*, 06.10.2004 付けで国際予備審査機関が受理したもの  
第 \_\_\_\_\_ 項\*, \_\_\_\_\_ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

☒ 図面

第 1/3-3/3 \_\_\_\_\_ ページ/図、出願時に提出されたもの  
第 \_\_\_\_\_ ページ/図\*, \_\_\_\_\_ 付けで国際予備審査機関が受理したもの  
第 \_\_\_\_\_ ページ/図\*, \_\_\_\_\_ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

☐ 配列表又は関連するテーブル

配列表に関する補充欄を参照すること。

3. ☒ 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☒ 請求の範囲 第 7, 8 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図  
☐ 配列表 (具体的に記載すること) \_\_\_\_\_  
☐ 配列表に関連するテーブル (具体的に記載すること) \_\_\_\_\_

4. ☐ この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図  
☐ 配列表 (具体的に記載すること) \_\_\_\_\_  
☐ 配列表に関連するテーブル (具体的に記載すること) \_\_\_\_\_

\* 4. に該当する場合、その用紙に“superseded”と記入されることがある。

## 第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性(N)	請求の範囲 1-6, 9-11	有
	請求の範囲	無
進歩性(IS)	請求の範囲 1-6, 9-11	有
	請求の範囲	無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲 1-6, 9-11	有
	請求の範囲	無

## 2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

文献1: JP 6-319500 A (積水化成品工業株式会社) 1994.11.22, 特許請求の範囲, 【0016】 - 【0017】, 【0029】, 実施例(ファミリーなし)  
文献2: JP 2000-043096 A (積水化成品工業株式会社) 2000.02.15, 特許請求の範囲, 【0006】, 【0009】, 実施例(ファミリーなし)  
文献3: JP 3-141956 A (三菱鉱業セメント株式会社) 1991.06.17, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第18行-第2頁左下欄第7行, 実施例(ファミリーなし)  
文献4: JP 2001-270709 A (経済産業省産業技術総合研究所長) 2001.10.02, 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし)  
文献5: JP 4-317404 A (日本化学工業株式会社) 1992.11.09, 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし)

請求の範囲1-6, 9-11に係る発明は、国際調査報告に引用されたいずれの文献にも記載されておらず、当業者にとって自明なものでもない。特にリン酸カルシウムに金属イオンが0.0001~10wt%の範囲で置換または表面担持されている、粒径が0.1~100 $\mu$ mの範囲のリン酸カルシウム多孔質球形粒子に、無機質多孔質材が被覆されているリン酸カルシウム多孔質多層粒子は国際調査報告に引用されたいずれの文献にも記載されていない。

件についての検討はほとんど進展していないのが実情である。実際、たとえば、リン酸カルシウム球形粒子との高分子等の複合体を製造する方法についても、リン酸カルシウム球形粒子に多糖類やコラーゲン等の高分子材料を単に被覆するにとどまっており、被覆や複合体の構造、それらの状態等をナノオーダーで調製するための方法は知られていない。

そこで、この出願の発明は、以上のとおりの従来技術の限界と問題点を解消し、粒子への多層化によって微量の化学物質でも的確に分離できるクロマトグラフィー用素材等として有用な、その構造や性質の制御された、リン酸カルシウムの新しい粒子やその焼成体、そしてそれらの複合体を提供することを課題としている。

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、リン酸カルシウムに金属イオンが0.0001～10wt%の範囲で置換または表面担持されている、粒径が0.1～100 $\mu$ mの範囲のリン酸カルシウム多孔質球形粒子に、無機質多孔質材が被覆されていることを特徴とするリン酸カルシウム多孔質多層球形粒子を提供する。第2には、リン酸カルシウム多孔質球形粒子は、BET法（比表面積測定法）による比表面積・細孔分布測定による気孔率が20%以上で比表面積が20 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする上記多孔質多層球形粒子を提供し、第3には、リン酸カルシウム多孔質球形粒子は、リン酸カルシウムの微結晶からスプレードライ等により形成された多孔質粒子であることを特徴とする上記多孔質多層球形粒子を提供し、第4には、置換または表面担持されている金属イオンが亜鉛、マグネシウム、鉄および銅の各イオンの1種または2種以上である上記の多孔質多層球形粒子を、第5には、上記のリン酸カルシウム多孔質球形粒子が100℃～800℃の温度範囲で焼成されたものであることを特徴とするリン酸カルシウム多孔質多層球形粒子を、第6には、リン酸カルシウム多孔質球形粒子は、生体高分子もしくはポリエチレングリコール等の生体適合性高分子が被覆もしくは担持されたリン酸カルシウム多孔質多層球形粒子を、第

7 には、無機質多孔質材がリン酸カルシウム系材料または炭酸カルシウム系材料であることを特徴とするリン酸カルシウム多孔質多層球形粒子を提供する。そして、第 8 には、表面または内部に生体高分子もしくはポリエチレングリコール等の生体適合性高分子が担持されていることを特徴とするリン酸カルシウム多孔質多層球形粒子を、第 9 には、生体高分子がグリコサミノグリカンであることを特徴とするリン酸カルシウム多孔質多層球形粒子を提供する。

## 図面の簡単な説明

図1は、この発明の方法で製造した多孔質球形粒子の電子顕微鏡写真である。

図2は、実施例3における透過型電子顕微鏡像を例示したものである。

図3は、180℃で焼成した時のBET法で測定した細孔分布図である。

## 発明を実施するための最良の形態

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

まず、金属イオンは多くの高分子に対して結合性が高いことはよく知られているが、この出願の発明はこのような性質を利用し、リン酸カルシウム系微結晶の構成の一部を金属イオンと置換させるか、または金属イオンを表面担持させ、これを多孔質球形粒子とすることにより、リン酸カルシウムの生体適合性を保持したまま、しかも各種高分子、特に生体高分子との結合性を向上させている。さらにこの出願の発明は、金属イオンで一部置換または表面担持したリン酸カルシウム系微結晶からの多孔質球形粒子の表面を無機質の多孔材で被覆することによって吸着性を高めてもいる。

このように、リン酸カルシウムの表面の結合性および吸着性を高めることによって、無機材料と有機材料との複合材料として性質を持つ細胞増殖の足場用素材、空気清浄フィルター、クロマトグラフィー用等とし

### 請求の範囲

1. (補正後) リン酸カルシウムに金属イオンが0.0001～10wt%の範囲で置換または表面担持されている、粒径が0.1～100 $\mu$ mの範囲のリン酸カルシウム多孔質球形粒子に、無機質多孔質材が被覆されていることを特徴とするリン酸カルシウム多孔質多層球形粒子。
2. (補正後) リン酸カルシウム多孔質球形粒子は、BET法(比表面積測定法)による比表面積・細孔分布測定による気孔率が20%以上で比表面積が20m<sup>2</sup>/g以上であることを特徴とする請求項1のリン酸カルシウム多孔質多層球形粒子。
3. (補正後) リン酸カルシウム多孔質球形粒子は、リン酸カルシウムの微結晶からスプレードライ等により形成された多孔質粒子であることを特徴とする請求項1または2のリン酸カルシウム多孔質多層球形粒子。
4. 置換または表面担持されている金属イオンが亜鉛、マグネシウム、鉄および銅の各イオンの1種または2種以上であることを特徴とする請求項1または2のリン酸カルシウム多孔質多層球形粒子。
5. (補正後) 請求項1ないし4のいずれかのリン酸カルシウム多孔質球形粒子が100℃～800℃の温度範囲において焼成されたものであることを特徴とするリン酸カルシウム多孔質多層球形粒子。
6. (補正後) リン酸カルシウム多孔質球形粒子は、生体高分子もしくはポリエチレングリコール等の生体適合性高分子が被覆もしくは担持されていることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかのリン酸カルシウム多孔質多層球形粒子。
7. (削除)
8. (削除)
9. (補正後) 無機質多孔質材がリン酸カルシウム系材料または炭

酸カルシウム系材料であることを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれかのリン酸カルシウム多孔質多層球形粒子。

10. (補正後) 生体高分子もしくはポリエチレングリコール等の生体適合性高分子が担持されていることを特徴とする請求項 1 ないし 6、または 9 のいずれかのリン酸カルシウム多孔質多層球形粒子。

11. (補正後) 生体高分子がグリコサミノグリカンであることを特徴とする請求項 6 または 10 のリン酸カルシウム多孔質多層球形粒子。